

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/026959 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 33/16,
C09D 133/16, D06M 15/277 // (C08L 33/16, 33:06)47906 Kempen (DE). CONRADI, Joachim [DE/DE];
Kaldenberger Strasse 28, 40589 Düsseldorf (DE).
GORZINSKI, Manfred [DE/DE]; Bogenstr. 6, 40227
Düsseldorf (DE). WAHLE, Bernd [DE/DE]; Am Heidt
24, 41564 Kaarst (DE). TÜNTE, Clemens [DE/DE];
Vorster Str. 68, 47805 Krefeld (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009854

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. September 2003 (05.09.2003)(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, ID, MX,
US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).(30) Angaben zur Priorität:
102 42 762.3 14. September 2002 (14.09.2002) DE

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG
[DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHIEFERSTEIN,
Ludwig [DE/DE]; Damaschkestr. 81, 40882 Ratingen
(DE). BÖNNIGER, Ludwig [DE/DE]; Ziegelheide 17,Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS DISPERSIONS FOR HYDROPHOBICALLY FINISHING FIBRES AND FLAT TEXTILE MATERIALS

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE DISPERSIONEN ZUR HYDROPHOBEN AUSRÜSTUNG VON FASERN UND TEXTILEN
FLÄCHENGEBILDEN(57) Abstract: The invention relates to aqueous dispersions containing at least a) one copolymer, consisting of compounds of formula (I) $R^1-O-CO-CR^2=CH_2$, in which R^1 represents a branched or unbranched alkyl group with 8 to 22 C atoms and R^2 represents a hydrogen atom or an alkyl group with 1 to 4 C atoms, said copolymer containing monomers, selected from compounds of formula (Ia) $R^3-O-CO-CR^4=CH_2$, in which R^3 represents a branched or unbranched alkyl group with 1 to 6 C atoms and R^4 represents a hydrogen atom or an alkyl group with 1 to 4 C atoms, and b) a copolymer consisting of compounds of formula (II) $C_nF_{2n}-CH_2-CH_2-O-CO-CR^5=CH_2$, in which R^5 represents a hydrogen atom or an alkyl group with 1 to 4 C atoms and n is a number from 4 to 12, said copolymer containing monomers, selected from compounds of formula (Ia), and c) emulsifiers, with the proviso that the weight ratio of the copolymers in a) to the copolymers in b) is 10: 1 to 1: 10.(57) Zusammenfassung: Wässrige Dispersion, enthaltend mindestens a) ein Copolymerisat aus Verbindungen der Formel (I) $R^1-O-CO-CR^2=CH_2$, in der R^1 einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen bedeutet und R^2 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht, mit Monomeren, ausgewählt aus Verbindungen der Formel (Ia) $R^3-O-CO-CR^4=CH_2$, in der R^3 einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet und R^4 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht, und b) ein Copolymerisat aus Verbindungen der Formel (II) $C_nF_{2n}-CH_2-CH_2-O-CO-CR^5=CH_2$ in der R^5 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht und n eine Zahl von 4 bis 12 bedeutet, mit Monomeren, ausgewählt aus Verbindungen der Formel (Ia) steht, und c) Emulgatoren mit der Massgabe, dass das Gewichtsverhältnis zwischen den Copolymeren zu a) zu den Copolymeren zu b) 10 : 1 bis 1 : 10 beträgt.

"Wässrige Dispersionen zur hydrophoben Ausrüstung von Fasern und textilen Flächengebilden"

- 5 Die vorliegende Anmeldung betrifft wässrige Dispersionen, die fluorhaltige und fluorfreie Poly(meth)acrylate enthalten sowie die Verwendung derartiger Dispersionen zur hydrophobierenden Ausrüstung von Fasern und textilen Flächengebilden.

Es ist bekannt und in der Textiltechnik üblich, Fasern und textile Flächengebilde mit
10 wässrigen Dispersionen zu behandeln, die fluorhaltige Copolymere auf Basis von Perfluoracrylaten enthalten. Perfluoracrylate vermitteln Textilien Materialien gleichzeitig stark hydrophobe und stark oleophobe Schutzeigenschaften. Derartige Perfluoracrylate werden beispielsweise in der DE 1 247 659 beschreiben. Auch die EP 1 146 103 A1 beschreibt wässrige Dispersionen, die polyfluorierte Polymere enthalten und zur Ausrüstung
15 von Textilien verwendet werden.

Zwar führt die Ausrüstung der Textilien mit den Perfluoracrylaten oder anderen geeigneten polyfluorierten Verbindungen zu den gewünschten Eigenschaften der textilen Materialien, allerdings sind die fluorierten Verbindungen nach wie vor sehr teuer. Es besteht daher ein
20 Bedarf, die hydrophobe Ausrüstung von Textilien preiswerter zu gestalten, ohne dass dabei die Wirksamkeit der Ausrüstung verloren geht.

Es wurde nun gefunden, dass durch Kombination von an sich bekannten polymeren Perfluoracrylaten mit nicht fluorierten polymeren Acrylaten der Anteil der teuren fluorierten
25 Produkte verringert werden kann, ohne dass das Ergebnis der hydrophoben Ausrüstung sich verschlechtert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit wässrige Dispersionen, enthalten mindestens :

- 30 a) ein Copolymerisat aus Verbindungen der Formel (I) $R^1-O-CO-CR^2=CH_2$ (I) in der R^1 einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen bedeutet und R^2 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht, mit Monomeren, ausgewählt aus Verbindungen der Formel (Ia) $R^3-O-CO-CR^4=CH_2$ (Ia) in

der R³ einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet und R⁴ für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht, und

- b) ein Copolymerisat aus Verbindungen der Formel (II) $C_nF_{2n}-CH_2-CH_2-O-CO-CR^5=CH_2$ in der R⁵ für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht und n eine Zahl von 4 bis 12 bedeutet, mit Monomeren, ausgewählt aus Verbindungen der Formel (Ia) steht, und
- c) Emulgatoren mit der Maßgabe, dass das Gewichtsverhältnis zwischen den Copolymeren zu a) zu den Copolymeren zu b) 10 : 1 bis 1 : 10 beträgt.

- 10 Sowohl die Verbindungen der Formeln (I) und (Ia) als auch die Verbindungen der Formel (II) sind an sich bekannt. Es handelt sich dabei um Derivate der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure, speziell um deren Ester.

Die Herstellung der perfluorierten Verbindungen gemäß Formel (II) erfolgt dabei in der Regel auf Basis von Tetrafluorethan, welches polymerisiert und jodiert wird und Verlauf einer Grignard-Reaktion mit Ethylenoxid zu einem perfluorierten Alkohol umgesetzt wird. Dieser wird in einem letzten Reaktionsschritt mit Acrylsäure oder Methacrylsäure zu den gewünschten perfluorierten Acrylaten bzw. Methacrylatestern umgesetzt. Bei der Auswahl der Verbindungen der Formel (II) ist es vorteilhaft, solche perfluorierten Verbindungen der Formel (II) einzusetzen, bei denen der Index n für eine Zahl von 6 bis 10 steht.

20

Bei den Verbindungen der Formel (I) handelt es sich um ebenfalls bekannte Ester der Acryl- bzw. Methacrylsäure mit Fettalkoholen, wobei die Fettalkohole 8 bis 22 C-Atome aufweisen müssen.

- 25 Die Monomeren der Formeln (I) und (II) werden unabhängig voneinander mit den Acryl- bzw. Methacrylsäureestern der Formel (Ia), in der Regel durch Emulsionspolymerisation in wässrigem Medium zu Copolymeren umgesetzt, wobei jeweils Emulgatoren c) zum Einsatz kommen, und anschließend werden die zwei Komponenten a) und b), die Herstellungsbedingt bereits die Emulgatoren enthalten, zu den erfindungsgemäßen Dispersionen vermischt.

30

Die Emulsionspolymerisation stellt ein Spezialverfahren der Polymerisation dar, bei dem wasserunlösliche Monomere mit Hilfe von Emulgatoren in Wasser emulgiert und unter Verwendung wasserlöslicher Initiatoren (z. B. Kaliumpersulfat; Redoxinitiatoren) polymerisiert werden. Besonders bevorzugte Monomeren der Formel (Ia) sind ausgewählt aus

der Gruppe der aus der Gruppe der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl- und/oder Butylester der Acryl- bzw. Methacrylsäure. Dabei können die Verbindungen der Formel (Ia) unabhängig voneinander zur Herstellung der Polymerdispersionen a) und b) verwendet werden. Bei der Polymerisation zu den Komponente a) und b) ist es vorteilhaft wenn der Anteil an Monomeren der Formeln (I) bzw. (II) in Bezug auf die Comonomeren (Ia) mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% beträgt. Es ist auch möglich nur Monomeren der Formeln (I) bzw. (II) zu polymerisieren. Bevorzugt beträgt der Anteil an Comonomeren der Formel (Ia) bei der Polymerisation aber mindestens 5 Gew.-%.

10 Erfindungswesentlich ist, dass das Gewichtsverhältnis zwischen den Komponente a) und b) im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise aber im Bereich von 5 : 1 bis 1 : 3 liegt. Besonders bevorzugt sind die Bereiche 3 : 1 bis 1 : 1.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten zur Stabilisierung zwingend Emulgatoren c). Die Emulgatoren sind ausgewählt vorzugsweise aus den nichtionischen und/oder kationischen Emulgatoren. Bei den Emulgatoren sind besonders bevorzugt die kationischen Emulgatoren, wobei es sich hierbei um solche Verbindungen handelt, die eine positive Ladung in Form einer quaternierten Amoniumgruppe enthalten oder aber eine ladungsneutrale Amingruppe, die beim Ansäuern des Gesamtsystems in die ionisch protonierte Form übergehen. Beispiele für derartige kationische Verbindungen finden sich in der WO 88/00991 auf den Seiten 2 und 3. Aber auch andere dem Fachmann bekannte quaternierte Verbindungen, insbesondere sogenannte Esterquats, d. h. quaternierte Alkylammoniumverbindungen, die mindestens eine Estergruppe in der Alkylgruppe tragen, sind zur Stabilisierung der erfindungsgemäßen Dispersionen geeignet.

25 Die wässrigen Dispersionen gemäß der vorliegenden erfindungsgemäßen Lehre enthalten die Komponenten a) und b) in Summe in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Dispersion. Die Emulgatoren c) sind dabei in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion enthalten. Es kann vorteilhaft sein, neben den Komponente a) und b) sowie den Emulgatoren c) noch wassermischbare organische Lösungsmittel einzusetzen. Dabei handelt es sich vorzugsweise um Polyole mit 2 bis 6 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, den Alkylethern oder

Teilakylethern dieser Polyole oder den vollständig oder teilweise alkoxylierten Derivaten der Polyole oder um Aceton.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen erfolgt dahingehend, dass zunächst eine
5 wässrige kationisch oder nichtionisch stabilisierte Dispersion a) mit einer wässrigen,
kationisch oder nichtionisch stabilisierte Dispersion b) vermischt wird. Anschließend kann die
so enthaltene Mischung in an sich geeigneter und bekannter Art und Weise auf Textilien und
Fasern aufgetragen werden. Geeignete textile Materialien sind sowohl Baumwolle als auch
Polyester oder Polyamidfasern sowie Mischgewebe. Die wässrigen erfindungsgemäßen
10 Dispersionen werden mittels gängiger Applikationstechnik, beispielsweise einer
Foulardwalze, auf die Fasern bzw. das Gewebe aufgebracht. Dabei beträgt die
Wirkstoffkonzentration vorzugsweise zwischen 1 bis 5g pro Liter bezogen auf die Flotte.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von wässrigen
15 Dispersionen, wie oben beschrieben, zur hydrophobierenden Ausrüstung von Fasern und
textilen Flächengebilden.

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersion, enthaltend mindestens

a) ein Copolymerisat aus Verbindungen der Formel (I)

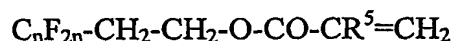


in der R^1 einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen bedeutet und R^2 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht, mit Monomeren, ausgewählt aus Verbindungen der Formel (Ia)



in der R^3 einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet und R^4 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht, und

b) ein Copolymerisat aus Verbindungen der Formel (II)



in der R^5 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht und n eine Zahl von 4 bis 12 bedeutet, mit Monomeren, ausgewählt aus Verbindungen der Formel (Ia) steht, und

c) Emulgatoren

mit der Maßgabe, dass das Gewichtsverhältnis zwischen den Copolymeren zu a) zu den Copolymeren zu b) 10 : 1 bis 1 : 10 beträgt.

2. Wässrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Copolymeren zu a) monomere Verbindungen der Formel (I) enthalten sind, deren Rest R einen linearen Alkylrest mit 12 bis 18 C-Atomen bedeutet.

3. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass in den Copolymeren zu b) monomere Verbindungen der Formel (II) enthalten sind, in denen n für Zahlen von 6 bis 10 steht.

4. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis zwischen den Copolymeren zu a) zu den Copolymeren zu b) 5 : 1 bis 1 : 3 und insbesondere 3 : 1 bis 1 : 1 beträgt.
- 5 5. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in den Copolymeren zu a) mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindesten 70 Gew.-%, der Monomeren ausgewählt sind aus Verbindungen der Formel (I).
- 10 6. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in den Copolymeren zu b) mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindesten 70 Gew.-%, der Monomeren ausgewählt sind aus Verbindungen der Formel (II).
- 15 7. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren der Formel (Ia) jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl- und/oder Butylester der Acryl- bzw. Methacrylsäure.
- 20 8. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie Emulgatoren aus der Gruppe der nichtionischen und/oder kationischen Emulgatoren enthalten.
- 25 9. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Copolymeren a) und b) in Summe in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, enthalten.
- 30 10. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie Emulgatoren in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion enthalten.
11. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein wassermischbares organisches Lösungsmittel enthalten.
12. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyole mit 2

bis 6 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, den Alkylethern oder Teilalkylethern dieser Polyole und den teilweise oder vollständig alkoxylierten Derivate der Polyole oder um Aceton.

- 5 13. Verwendung von wässrige Dispersionen nach Anspruch 1 zur hydrophobierenden Ausrüstung von Fasern und textilen Flächengebilden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L33/16 C09D133/16 D06M15/277
//(C08L33/16,33:06)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C09D D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 554 667 A (BAYER AG) 11 August 1993 (1993-08-11) claims -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 January 2004

Date of mailing of the international search report

12/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09854

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0554667	A	11-08-1993	DE 4201603 A1	29-07-1993
			DE 59305473 D1	27-03-1997
			EP 0554667 A1	11-08-1993
			JP 2845416 B2	13-01-1999
			JP 5279541 A	26-10-1993
			US 5387640 A	07-02-1995

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09854

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L33/16 C09D133/16 D06M15/277
 //(C08L33/16,33:06)

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C09D D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 554 667 A (BAYER AG) 11. August 1993 (1993-08-11) Ansprüche -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Januar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/01/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09854

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0554667 A	11-08-1993	DE 4201603 A1	29-07-1993
		DE 59305473 D1	27-03-1997
		EP 0554667 A1	11-08-1993
		JP 2845416 B2	13-01-1999
		JP 5279541 A	26-10-1993
		US 5387640 A	07-02-1995

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.